

28.03.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 07 APR 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 9月28日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第274746号

出 願 人
Applicant(s):

ソニー株式会社

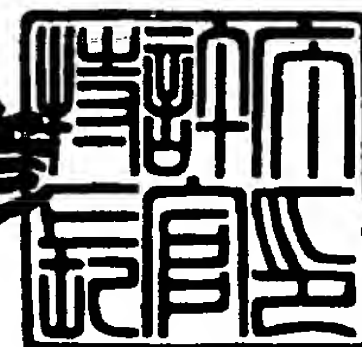
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3013870

【書類名】 特許願

【整理番号】 9900617502

【提出日】 平成11年 9月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/36

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 李 国華

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 山田 淳夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 99407号

【出願日】 平成11年 4月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質の製造方法及び非水電解質二次電池の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 Li_xMyPO_4 (ただし、 x が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 y が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 M が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、

上記合成原料又は上記前駆体に、導電性材料を添加すること
を特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項 2】 上記導電性材料は、上記 Li_xMyPO_4 の 100 重量部に対し、0.5～20 重量部の範囲で添加されることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 3】 上記 Li_xMyPO_4 は LiFePO_4 であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 4】 上記 Li_xMyPO_4 は $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 5】 上記導電性材料は、カーボンであることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 6】 リチウムを可逆的にドーブ／脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドーブ／脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、

一般式 Li_xMyPO_4 (ただし、 x が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 y が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 M が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記合成原料又は上記前駆体に、導電性材料を添加することにより上記正極活物質を作製すること

を特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 7】 上記導電性材料は、上記 Li_xMyPO_4 の 100 重量部に対し、0.5～20 重量部の範囲で添加されることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 8】 上記 Li_xMyPO_4 は、 LiFePO_4 であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 9】 上記 Li_xMyPO_4 は $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 10】 上記導電性材料は、カーボンであることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムを可逆的にドーブ／脱ドーブ可能な正極活物質の製造方法、及びこの正極活物質を用いた非水電解質二次電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電池として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

【0003】

上記のような二次電池の中でも特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

【0004】

このリチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 や LiNiO_2 、正スピネル型構造を持ち、空間群 $\text{Fd}3m$ を有する LiMn_2O_4 等が実用化されている。しかしながら、より経済的で、安定供給が可能であり、且つ安定性、

高容量及び良好なサイクル特性を実現する正極活物質が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

現在、リチウム二次電池の正極活物質としてオリビン構造を有する化合物、例えば一般式 Li_xMyPO_4 (ただし、 x が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 y が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 M が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物が有望な材料とされている。

【0006】

Li_xMyPO_4 で表される化合物のうち、例えば LiFePO_4 をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特開平 9-171827 号公報において提案されている。

【0007】

LiFePO_4 は、体積密度が 3.6 g/cm^3 と大きく、 3.4 V の高電位を発生し、理論容量も 170 mAh/g と大きい。しかも、 LiFePO_4 は、初期状態で、電気化学的に脱ドーブ可能な Li を、 Fe 原子 1 個あたりに 1 個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。また、後述するように、この LiFePO_4 は簡便な方法で合成することができる。

【0008】

しかし、上記の公報で報告されているように、 LiFePO_4 を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 $60 \text{ mAh/g} \sim 70 \text{ mAh/g}$ 程度の実容量しか得られていない。その後、Journal of the Electrochemical Society, 144, 1188 (1997) において 120 mAh/g 程度の実容量が報告されているが、理論容量が 170 mAh/g であることを考えると、十分な容量を有しているとはいえない。

【0009】

例えば、 LiFePO_4 と LiMn_2O_4 とを比較した場合、 LiMn_2O_4 は、平均電圧が 3.9 V であり、 120 mAh/g の容量を有し、さらに体積密度が 4.2 g/cm^3 であるから、 LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 と比較して電圧、体積密度ともに 1 割程度小さいことになる。このため、同じ 120 mA

h/g の容量を得ようとする、 LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 よりも重量エネルギー密度で 1 割以上、体積エネルギー密度で 2 割以上小さくなってしま

【0010】

従って、 LiFePO_4 で LiMn_2O_4 と同等レベルあるいはそれ以上のエネルギー密度を実現するためには、 140mAh/g あるいはそれ以上の容量が要求されるが、 LiFePO_4 でこのような高容量はこれまで実現されていない。

【0011】

また、 LiFePO_4 は、従来、合成原料となる Fe 源として、リン酸鉄 $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ や酢酸鉄 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ などの 2 価の鉄の塩を用い、還元環境下にて 800°C という比較的高温で加熱されることにより合成されている。しかし、従来の合成法により得られた LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 等の正極活物質と比較した場合、負荷特性及び成形性が悪いという問題点があった。

【0012】

また、 LiFePO_4 は電気伝導性が低いので、 LiFePO_4 を正極活物質に用いて電極を作製する際には、アセチレンブラック等の導電剤を大量添加する必要がある。このため、 LiFePO_4 を正極活物質に用いた非水電解質二次電池では、電極の体積が大きいものとなるので、エネルギー密度が小さくなるという問題点があった。

【0013】

そこで、本発明は、このような従来の問題点に鑑みて提案されたものであり、成形性及び負荷特性に優れ、高容量を実現する正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。また、この正極活物質を用いることにより、理論容量である 170mAh/g に迫る高容量を有する非水電解質二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （ただし、 x が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 y が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 M が3d遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。）で表される化合物の合成原料を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、合成原料又は前駆体に、導電性材料を添加することを特徴とする。

【0015】

以上のように構成された本発明に係る正極活物質の製造方法では、合成原料又は前駆体に、導電性材料を添加する。これにより、製造された正極活物質は良好な負荷特性及び電極成形性を示し、高容量を実現するものとなる。

【0016】

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドーブ／脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドーブ／脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （ただし、 x が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 y が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 M が3d遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。）で表される化合物の合成原料を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、合成原料又は前駆体に、導電性材料を添加することにより上記正極活物質を作製することを特徴とする。

【0017】

以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法では、正極活物質を作製する際に、合成原料又は前駆体に導電性材料を添加する。これにより、この正極活物質は良好な負荷特性及び電極成形性を示すので、製造された非水電解質二次電池としては高容量を有するものとなる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る正極活物質の製造方法、及びこの正極活物質を用いた非水電解質二次電池の製造方法の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明す

る。

【0019】

本発明を適用して製造される非水電解液二次電池 1 は、図 1 に示すように、負極 2 と、負極 2 を収容する負極缶 3 と、正極 4 と、正極 4 を収容する正極缶 5 と、正極 4 と負極 2 との間に配されたセパレータ 6 と、絶縁ガasket 7 とを備え、負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液が充填されてなる。

【0020】

負極 2 は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドーブ／脱ドーブ可能な材料を用いる場合には、負極 2 は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【0021】

リチウムをドーブ／脱ドーブ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、層状化合物（炭素材料や金属酸化物など）が用いられている。

【0022】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液二次電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0023】

負極缶 3 は、負極 2 を収容するものであり、また、非水電解液二次電池 1 の外部負極となる。

【0024】

正極 4 は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。

【0025】

正極活物質としては、製造方法は後述するが、オリビン構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （ただし、 x が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 y が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 M が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。）で表され

る化合物と、導電性材料とからなる複合体試料が用いられる。

【0026】

一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Mn})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Co})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Ni})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Mn})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Co})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Ni})_y\text{PO}_4$ 等（なお、（ ）内の組成比は任意である。）が挙げられる。

【0027】

導電性材料としては、カーボン、銀、導電性高分子等が挙げられる。カーボンとして、具体的にはグラファイト、アセチレンブラック等の各種カーボンブラックが挙げられる。

【0028】

また、導電性材料は、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ の 100 重量部に対し、0.5～20 重量部の範囲で添加されることが好ましい。導電性材料の量が 0.5 重量% よりも少ない場合、十分な効果を得られない虞がある。

【0029】

正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0030】

正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液二次電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0031】

正極缶 5 は、正極 4 を収容するものであり、また、非水電解液二次電池 1 の外部正極となる。

【0032】

セパレータ 6 は、正極 4 と、負極 2 とを離間させるものであり、この種の非水電解液二次電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチ

ウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50\ \mu\text{m}$ 以下が適当である。

【0033】

絶縁ガスケット 7 は、負極缶 3 に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット 7 は、負極缶 3 及び正極缶 5 内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0034】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0035】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル 1, 3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。

【0036】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 を使用することが好ましい。

【0037】

次に、上述した正極活物質の製造方法について説明する。

【0038】

正極活物質としては、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （ただし、 x が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 y が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 M が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。）で表される化合物と、導電性材料とからなる複合体試料を作製する。

【0039】

そこで、正極活物質として、例えば LiFePO_4 とカーボンとからなる LiFePO_4 カーボン複合体を作製する場合について説明する。

【0040】

まず、合成原料として、シュウ酸鉄 (FeC_2O_4) と、リン酸水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを所定比で混合して前駆体とする。ここで、合成原料の混合は十分に行う。合成原料を十分に混合することで、各原料が均一に混ざり合い、接触点が増えるため、従来よりも低い温度で LiFePO_4 を合成することが可能になる。次に、この前駆体と導電性材料とを混合して粉碎した後、窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱することにより、 LiFePO_4 カーボン複合体が得られる。

【0041】

又は、合成原料であるシュウ酸鉄 (FeC_2O_4) と、リン酸水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とに、カーボンを初めから添加して、混合した後に窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱することにより、 LiFePO_4 カーボン複合体を得ることも可能である。

【0042】

LiFePO_4 の前駆体を加熱する温度（以下、合成温度と称する。）は、 350°C 以上、 790°C 以下の範囲とすることが好ましい。

【0043】

従来、 LiFePO_4 は例えば 800°C という比較的高温で合成されていた。合成温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

【0044】

そこで、合成原料を十分に混合して前駆体とし、窒素気流中で加熱して合成を行うことにより、例えば320℃という、従来の合成温度である800℃に比べてはるかに低い温度で LiFePO_4 を合成することが可能となった。つまり、従来に比べてより広い温度範囲で LiFePO_4 を合成することが可能となり、合成時の温度の選択の幅が広がった。

【0045】

本発明者は、 LiFePO_4 を合成する際に、前駆体を加熱する温度と、 LiFePO_4 を活性物質として用いた電池の容量との関係に着目し、最適な LiFePO_4 の合成温度について検討した。

【0046】

その結果、 LiFePO_4 の合成温度は、具体的には350℃以上、790℃以下の範囲とすることが好ましいことがわかった。 LiFePO_4 の合成温度が350℃よりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進まず、均一な LiFePO_4 を得ることができない虞がある。また、 LiFePO_4 の合成温度が790℃よりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、不純物の析出が抑えられない虞がある。

【0047】

従って、350℃以上、790℃以下の範囲で LiFePO_4 を合成することで、均一な LiFePO_4 を得ることができ、従来の非水電解質二次電池の120mAh/gを上回る高容量を実現することができる。

【0048】

また、 LiFePO_4 の合成温度は、500℃以上、700℃以下の範囲であることがより好ましい。。500℃以上、700℃以下の範囲で LiFePO_4 を合成することで、 LiFePO_4 理論容量である170mAh/gに迫る高い実容量を得ることができる。

【0049】

また、 LiFePO_4 の合成原料としては、上述した化合物以外にも、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、リン酸リチウム、リン酸第一鉄、酸化

第一鉄等、種々の原料を用いることができるが、反応性の高い原料を用いることが好ましい。

【0050】

なお、正極活物質として、例えば $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ と導電性材料とからなる複合体試料を作製する場合には、上述した LiFePO_4 カーボン複合体を作製するための合成材料及び導電性材料の他、酢酸マンガン 4 水和物 ($\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、又は炭酸マンガン (MnCO_3) を添加し、上述した方法と同様にすることで $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ カーボン複合体が得られる。

【0051】

上述のようにして得られた正極活物質を用いた非水電解液二次電池 1 は、例えば次のようにして作製される

負極 2 としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極 2 が作製される。負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極 2 として用いることもできる。

【0052】

正極 4 としては、まず、正極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極 4 が作製される。正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0053】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0054】

そして、負極 2 を負極缶 3 に収容し、正極 4 を正極缶 5 に収容し、負極 2 と正極 4 との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ 6 を配する。負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液を注入し、絶縁ガasket 7 を介して負極缶

3と正極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解液二次電池1が完成する。

【0055】

以上のように構成された正極活物質の製造方法によれば、 LiFePO_4 又は $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ の合成原料又は前駆体に、正極合剤中において導電剤となる導電性材料を添加して、 LiFePO_4 又は $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ と、カーボンとからなる複合体試料が正極活物質として製造される。このようにして製造された正極活物質は、 LiFePO_4 又は $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 単独からなる正極活物質と比較すると、良好な負荷特性及び電極成形性を示すものとなる。

【0056】

また、このようにして製造された正極活物質は、電極作製時に新たに加える導電剤が少量であっても、良好な負荷特性及び電極成形性が実現されたものとなり、更に、体積密度の大きい導電剤、例えばグラファイト等の使用が可能なものとなる。

【0057】

従って、以上のようにして製造された非水電解液二次電池1としては、複合体試料粒子内でリチウムの拡散が十分に起きるので、高い容量及び良好なサイクル特性を有するものとなる。また、非水電解液二次電池1としては、正極合剤に新たな導電剤を添加する必要がなくなるので、電極体積を高く維持することが可能となり、エネルギー密度が大きいものとなる。

【0058】

また、上述した正極活物質の製造方法では、複合体試料を作製する際に、導電性材料を LiFePO_4 又は $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ の100重量部に対し0.5～20重量部の範囲で添加することにより、負荷特性及び電極成形性がより向上したものとなる。従って、製造された非水電解液二次電池1としては、より高容量を有するものとなる。

【0059】

なお、上述した実施の形態では、正極活物質として LiFePO_4 又は $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ とカーボンとからなる複合体試料を作製する例について説明し

たが、複合体試料の構成元素としては、 Li_xMyPO_4 を基本組成として含有しれれば良い。また、 Li_xMyPO_4 は、上述したように合成温度が 350°C 以上、 790°C 以下の範囲で反応と結晶化が進行する限り、あらゆる元素を添加或いは置換されも構わない。また、 Li_xMyPO_4 には、欠陥が存在していても構わない。

【0060】

また、上述した本実施の形態においては、正極活物質となる複合体試料を作製するに際し、 LiFePO_4 カarbon複合体の合成原料となる化合物の粉末を混合して加熱する、固相反応による方法を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固相反応以外の種々の化学合成法を適用することができる。

【0061】

さらに、上述した実施の形態では、非水電解質二次電池として非水電解液を用いた非水電解液二次電池1を作製する例を説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。

【0062】

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法では、作製する電池の形状については特に限定されることはなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の非水電解質二次電池であっても良い。また、薄型、大型等の種々の大きさにすることも可能である。

【0063】

【実施例】

以下、本発明を適用した具体的な実施例及び比較例として一般式 Li_xMyPO_4 (ただし、 x が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 y が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 M が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物と、導電性材料とからなる複合体試料を用いた正極活物質を作製し、この正極活物質を用いた非水電解液二次電池を作製し、特性を評価した。

【0064】

＜実施例 1＞

実施例 1 としては、まず、正極活物質として LiFePO_4 カーボン複合体を作製し、これを用いた非水電解液二次電池を作製した。

【0065】

まず、シュウ酸鉄二水和物 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した。次に、窒素雰囲気下で 300℃、2 時間の仮焼きをすることにより前駆体を得た。次に、この前駆体と、グラファイトとを、重量比が 90 : 10 となるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した。その後、前駆体を窒素雰囲気下、550℃で 24 時間加熱することにより LiFePO_4 カーボン複合体を作製した。

【0066】

次に、上述のようにして得られた LiFePO_4 カーボン複合体を正極活物質として用いて電池を作製した。まず、正極活物質として乾燥した LiFePO_4 カーボン複合体を 97 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量%とを、溶媒として N-メチルピロリドン中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッチ社製の #1300 を用いた。次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100℃で 1 時間乾燥して正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを直径 15.5 mm の円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極 1 個には、60 mg の活物質が担持されている。次に、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。次に、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/l の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0067】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正

極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型の非水電解液二次電位をテストセルとして作製した。

【0068】

<実施例2>

実施例1と同様にして LiFePO_4 の前駆体を調整し、この前駆体と、グラファイトと、アセチレンブラックとを、重量比が90:5:5となるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した以外は実施例1と同様にして、 LiFePO_4 カーボン複合体を作製した。

【0069】

そして、上述のようにして得られた LiFePO_4 カーボン複合体を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0070】

<実施例3>

実施例3としては、正極活物質として $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ カーボン複合体を作製し、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ カーボン複合体を正極活物質としたテストセルを作製した。

【0071】

まず、シュウ酸鉄二水和物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と、酢酸マンガン4水和物($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OO})_2$)と、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを、モル比が1:1:2:1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎して、混合した。次に、窒素雰囲気下で300℃、2時間の仮焼きをすることにより前駆体を得た。次に、この前駆体と、グラファイトと、アセチレンブラックとを、重量比が90:6:4となるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した。その後、前駆体を窒素雰囲気下、450℃で24時間加熱することにより $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ カーボン複合体を作製した。

【0072】

そして、上述のようにして得られた $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ カーボン複合体

を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様にしてテストセルを作製した。

【0073】

<比較例 1>

比較例 1 としては、正極活物質として LiFePO_4 を作製し、 LiFePO_4 を正極活物質としたテストセルを作製した。

【0074】

まず、シュウ酸鉄二水和物 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した。次に、窒素雰囲気下で 300℃、2 時間の仮焼きをすることにより前駆体を得た後に、前駆体を窒素雰囲気下、550℃で 24 時間加熱することにより LiFePO_4 を合成した。

【0075】

次に、上述のようにして得られた LiFePO_4 を正極活物質として用いて電池を作製した。まず、正極活物質として乾燥した LiFePO_4 を 87 重量%と、導電剤としてグラファイト 10 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量%とを、溶媒として N-メチルピロリドン中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッチ社製の #1300 を用いた。次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100℃で 1 時間乾燥して正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを直径 15.5 mm の円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極 1 個には、60 mg の活物質が担持されている。次に、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。次に、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/l の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0076】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入

し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型非水電解液二次電池を作製した。

【0077】

そして、上述のようにして実施例1～3で作製された複合体試料、及び比較例1で作製された LiFePO_4 について、粉末X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件をつぎに示す。

【0078】

使用装置：リガクRINT2500回転対陰極

X線： $\text{CuK}\alpha$ ，40kV，100mA

ゴニオメータ：縦型標準、半径185mm

カウンタモノクロメータ：使用

フィルタ：使用しない

スリット幅：

ダイバージェントスリット(DS) = 1°

レシーピングスリット(RS) = 1°

スキヤッタリングスリット(SS) = 1.5mm

計数装置：シンチレーションカウンタ

測定法：反射法、連続スキャン

走査範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$

スキャンスピード： $4^\circ / \text{分}$

以上の粉末X線回折の測定結果を図2～図5に示す。

【0079】

実施例1で作製された LiFePO_4 カーボン複合体の粉末X線回折パターンを図2に示す。図2から、約 26° のグラファイトの回折ピークを除き、生成物中に LiFePO_4 以外の不純物の存在は確認されず、単相の LiFePO_4 が得られていることがわかる。なお、図2においては、グラファイトに帰属されるピークに*マークを付している。

【0080】

また、 320°C から 850°C の範囲内でのいくつかの温度ポイントにおいて前

駆体を加熱することで、実施例1と同様に LiFePO_4 カーボン複合体を作製したが、いずれも不純物が存在せず、単相の LiFePO_4 が得られたことが確認された。

【0081】

実施例2で作製された LiFePO_4 カーボン複合体の粉末X線回折パターンを図3に示す。図3から、約 26° のグラファイトの回折ピークを除き、生成物中に LiFePO_4 以外の不純物の存在は確認されず、単相の LiFePO_4 が得られていることが確認された。なお、図3においては、グラファイトに帰属されるピークに*マークを付している。

【0082】

実施例3で作製された $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ カーボン複合体の粉末X線回折パターンを図4に示す。また、合成温度を 500°C 、 600°C 、 700°C として作製した $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ カーボン複合体の粉末X線回折パターンも、図4に示す。図4から、 400°C から 850°C の範囲内でのいくつかの温度ポイントで加熱されることにより作製された $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ カーボン複合体は、約 26° のグラファイトの回折ピークを除き、生成物中に LiFePO_4 以外の不純物の存在は確認されず、単相の LiFePO_4 が得られていることが確認された。なお、図4においては、グラファイトに帰属されるピークに*マークを付している。

【0083】

比較例1で作製された LiFePO_4 の粉末X線回折パターンを図5に示す。図5から、生成物中に LiFePO_4 以外の不純物の存在は確認されず、単相の LiFePO_4 が得られていることがわかる。

【0084】

次に、上述のようにして作製された実施例1～3及び比較例1のテストセルに対して、以下に示すようにして充放電試験を行い、電池の特性を評価した。

【0085】

充放電試験としては、まず、各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が 4.5V になった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を

4. 5 V に保ったまま充電を行った。次に、電流が 0.05 mA/cm^2 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が 2.0 V まで低下した時点で放電を終了させた。

【0086】

なお、充電、放電ともに常温（23℃）で行い、充放電特性を評価する際には、電流密度を 0.12 mA/cm^2 とした。また、負荷特性を評価する際には、異なる種々の電流密度で充放電試験を行った。

【0087】

以上の充放電試験により得られた結果を図 6～図 10 に示す。

【0088】

実施例 1 の電池についての充放電特性を図 6 に示す。実施例 1 の電池は、図 6 より、3.4 V 付近に平坦な電位を有しており、理論容量である 170 mAh/g にせまる 155 mAh/g という大きな可逆充放電容量を発生していることがわかる。

【0089】

また、実施例 1 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図 7 に示す。実施例 1 の電池は、図 7 より、サイクル劣化は $0.1\%/\text{cycle}$ 以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

【0090】

実施例 2 の電池についての負荷特性を図 8 に示す。実施例 2 の電池は、図 8 より、 0.2 mA で充放電した場合には、 163 mAh/g という高容量が得られることがわかった。また、充放電電流密度が 2 mA/cm^2 時の可逆充放電容量は、充放電電流密度が 0.2 mA/cm^2 時の 93% を維持していることがわかった。

【0091】

実施例 3 の電池についての充放電特性を図 9 に示す。実施例 3 の電池は、図 9 より、理論容量である 170 mAh/g にせまる 146 mAh/g という大きな可逆充放電容量を発生しており、平均放電電位が 3.58 V を有していることがわかった。

【0092】

実施例 1 及び比較例 1 電池の充放電試験による負荷特性の結果を図 10 に示す。実施例 1 の電池は、図 10 より、充放電電流密度が 1 mA/cm^2 時の可逆充放電容量は、充放電電流密度が 0.2 mA/cm^2 時の 90% を維持していることがわかった。これに対して、比較例 1 の電池では、実施例 1 で導電材料として用いたグラファイトと同量のグラファイトを、正極合剤中に導電剤として添加されている。しかし、比較例 1 の電池は、実施例 1 の電池と比較すると電池容量が低く、負荷特性が劣っていることがわかった。

【0093】

また、文献：J. Electrochem. Soc. 144, 1188 (1997) より、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ を単独で正極活物質に用いた電池の充放電曲線を図 11 に示す。なお、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ を単独で正極活物質に用いた電池を比較例 2 とする。この比較例 2 の電池は、図 11 から、電池容量が 75 mAh/g と低いものであることがわかった。

【0094】

以上の結果より、実施例 1～3 の電池は、正極活物質として一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物と導電性材料とからなる複合体試料を作製し、これを用いた非水電解液二次電池であるので、正極活物質として一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物を単独で用いた比較例 1、2 の電池と比べると、負荷特性に優れ、高容量を備えたものであることがわかった。

【0095】

また、実施例 1 と実施例 2 とを比べると、図 10 及び図 8 より、実施例 2 の電池は、前駆体にグラファイトを単独で添加した実施例 1 の電池に比べて、より良い負荷特性を備えることがわかった。これより、非水電解液二次電池では、正極活物質を作製する際に導電性材料であるカーボンとしてグラファイトとアセチレンブラックとを併用することにより、負荷特性が向上することがわかった。

【0096】

また、実施例 1 と実施例 3 とを比べると、図 6 及び図 9 より、実施例 3 の電池は、放電電位の平均値がより高い値を示している。これより、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ と

導電性材料とからなる複合体試料を有する正極活物質において、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ として $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ を用いることにより、より高容量で、より高電圧の非水電解液二次電池を実現することが可能であることがわかった。

【0097】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明に係る正極活物質の製造方法では、正極活物質の合成原料又は前駆体に導電性材料を添加する。これより、製造された正極活物質は良好な負荷特性及び電極成形性を示し、高容量を実現するものとなる。

【0098】

また、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法では、正極活物質を作製する際に、合成原料又は前駆体に導電性材料を添加する。これにより、この正極活物質は良好な負荷特性及び電極成形性を示すので、製造された非水電解質二次電池としては高容量を有するものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】

実施例1で作製された LiFePO_4 カーボン複合体の粉末X線回折パターン図である。

【図3】

実施例2で作製された LiFePO_4 カーボン複合体の粉末X線回折パターン図である。

【図4】

実施例3で作製された $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ カーボン複合体の粉末X線回折パターン図である。

【図5】

比較例1で作製された LiFePO_4 の粉末X線回折パターン図である。

【図 6】

実施例 1 の電池についての充放電特性図である。

【図 7】

実施例 1 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す図である。

【図 8】

実施例 2 の電池についての負荷特性図である。

【図 9】

実施例 3 の電池についての充放電特性図である。

【図 1 0】

実施例 1 及び比較例 1 電池の負荷特性図である。

【図 1 1】

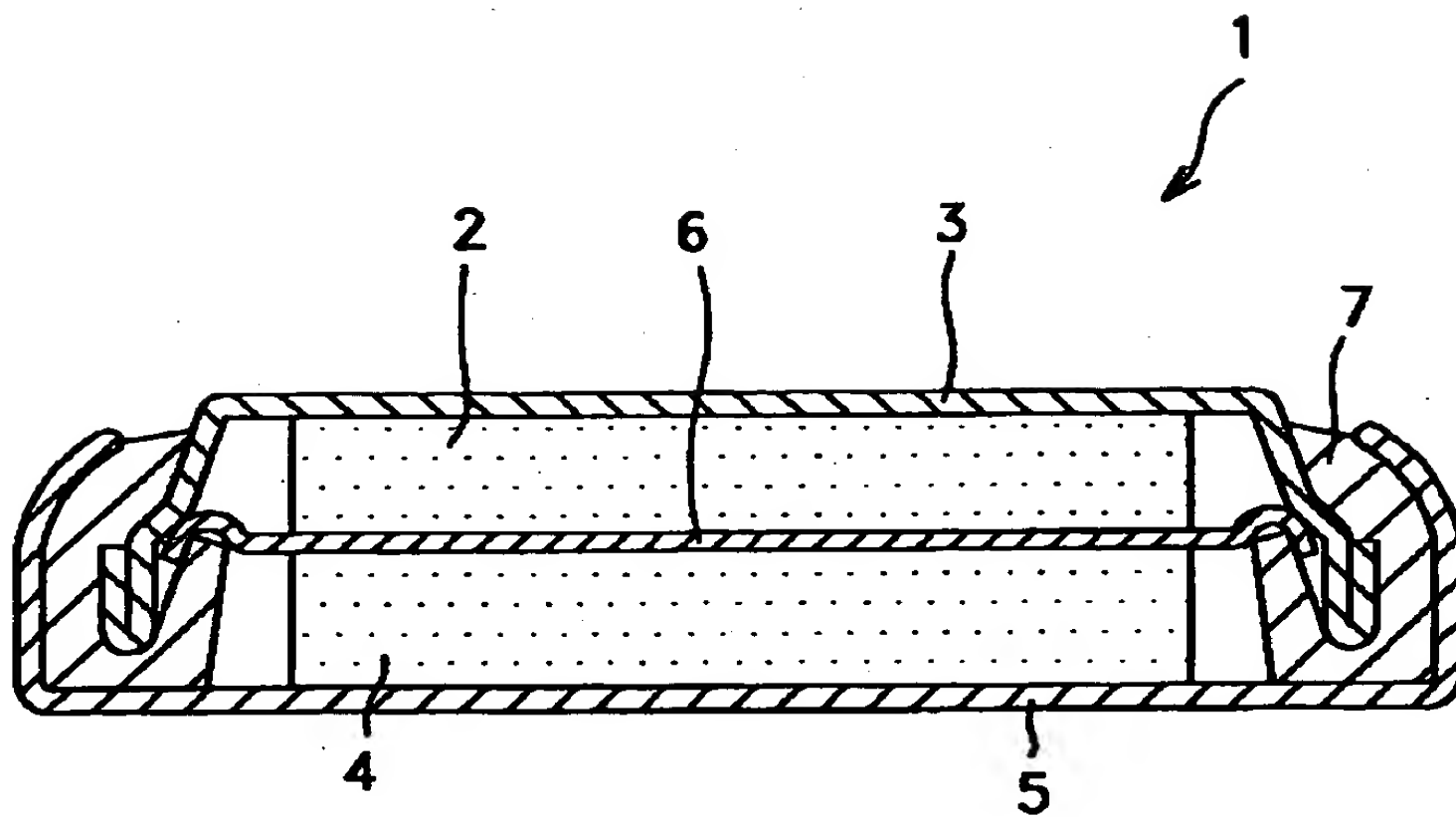
比較例 2 の電池についての充放電特性図である。

【符号の説明】

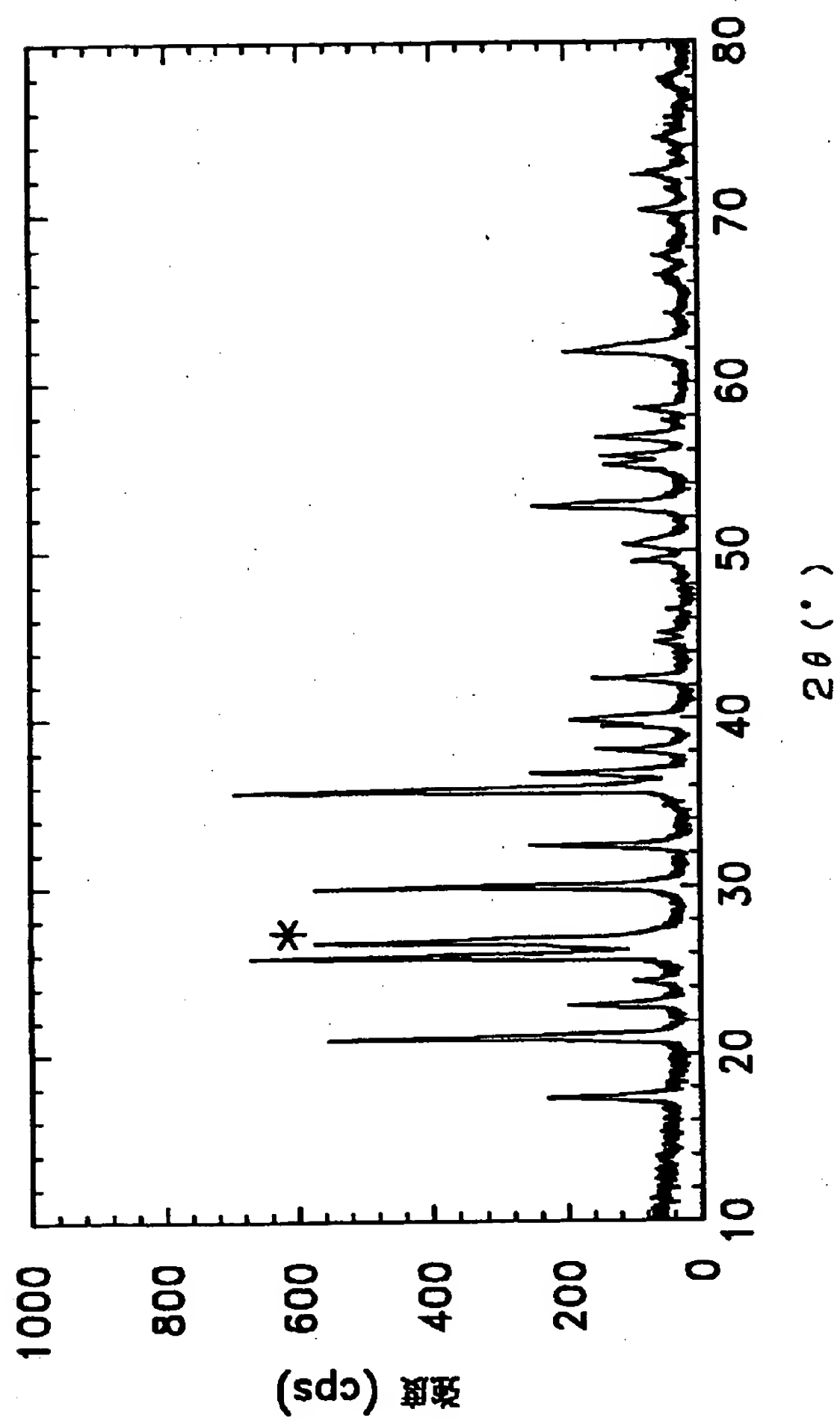
1 非水電解液二次電池、2 負極、3 負極缶、4 正極、5 正極缶、6
セパレータ、7 絶縁ガasket

【書類名】 図面

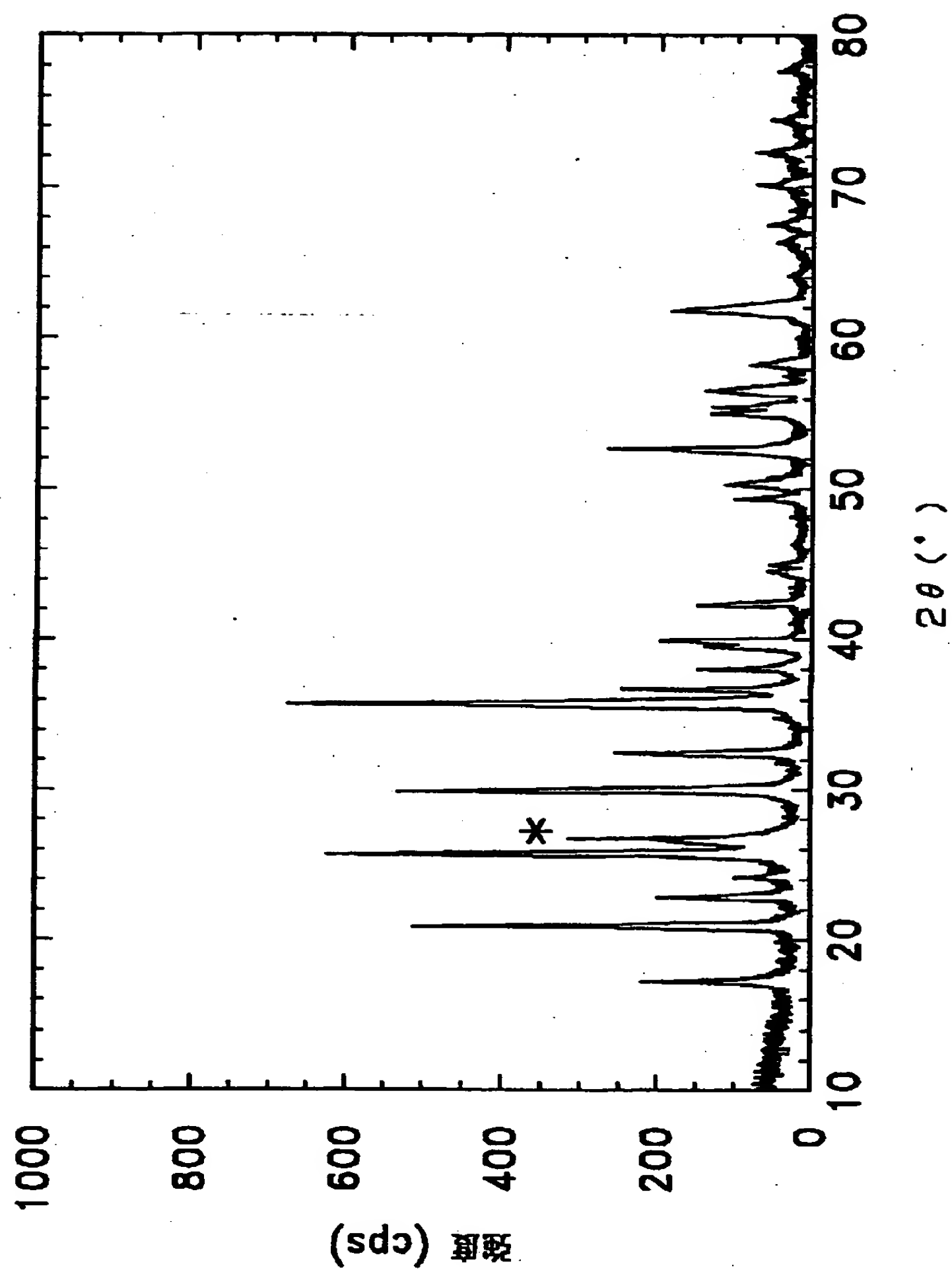
【図 1】



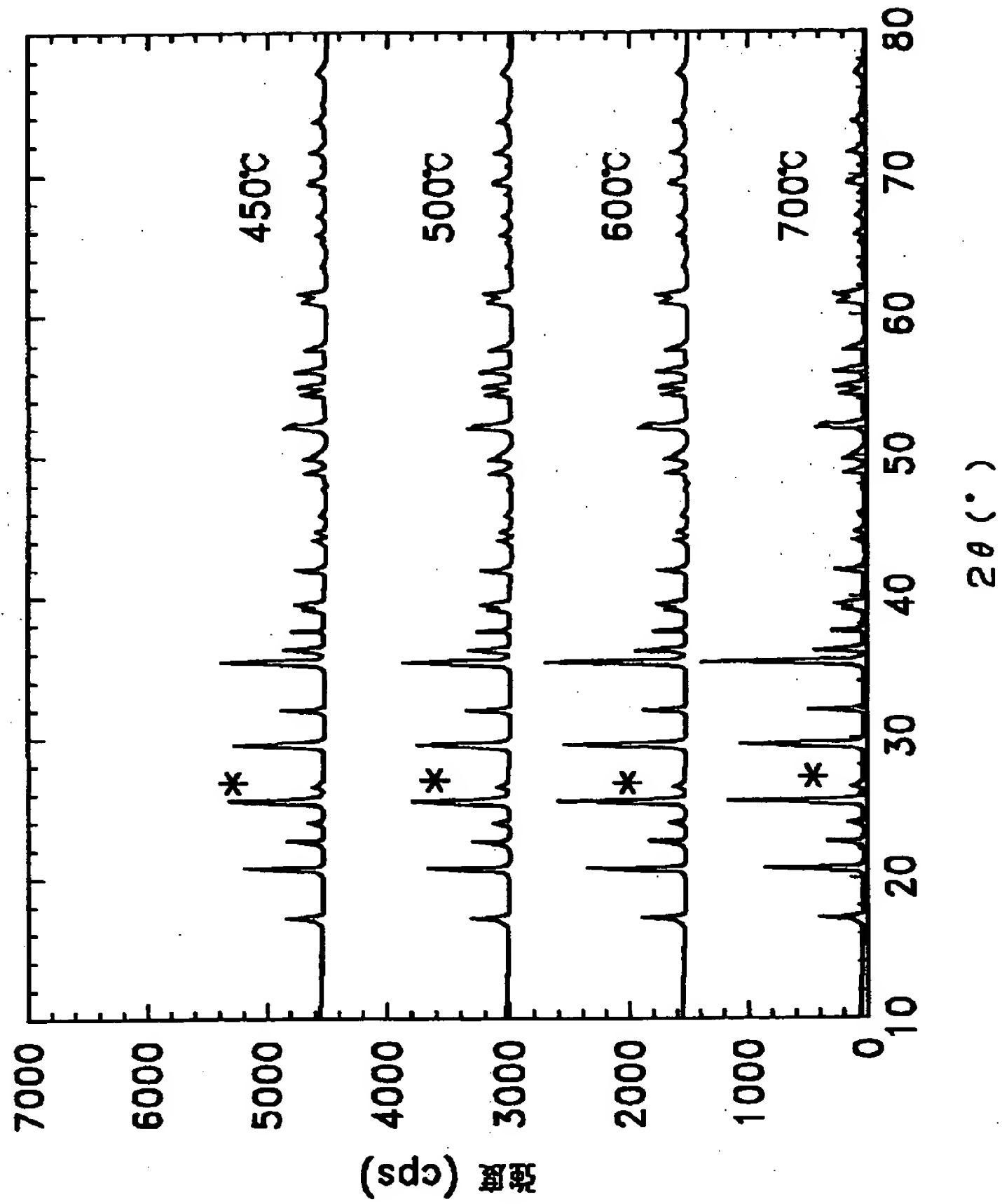
【図2】



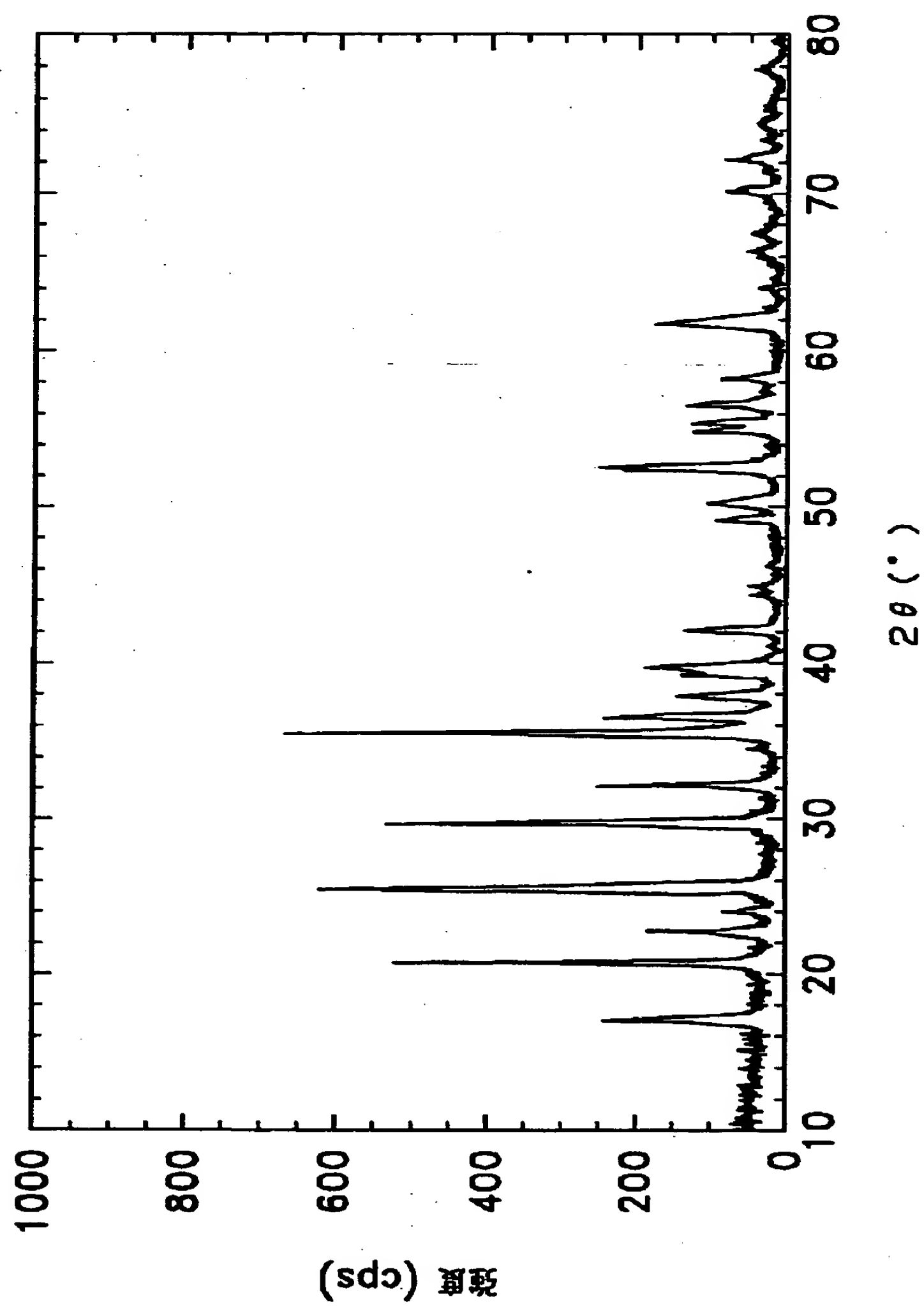
【図 3】



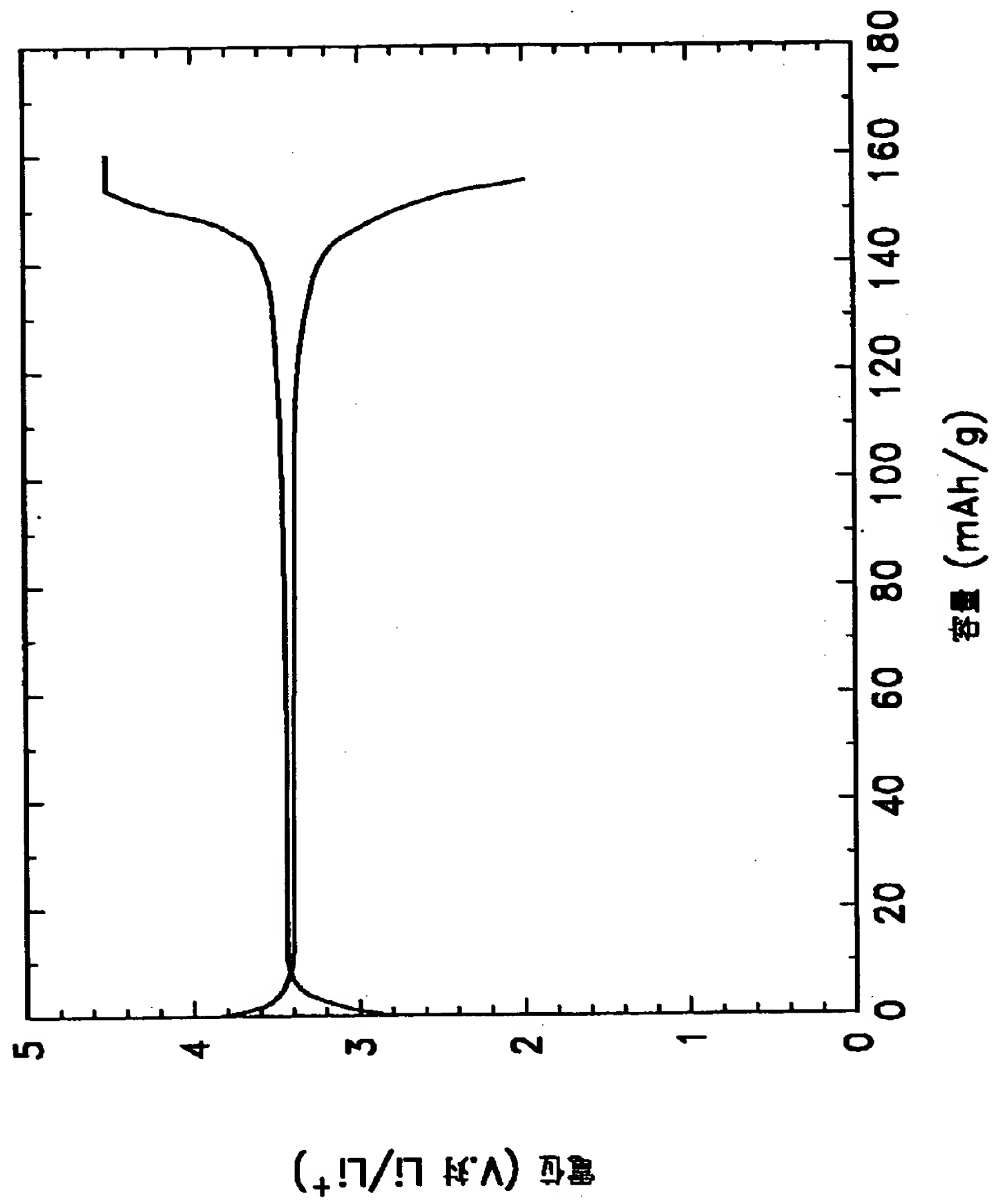
【図4】



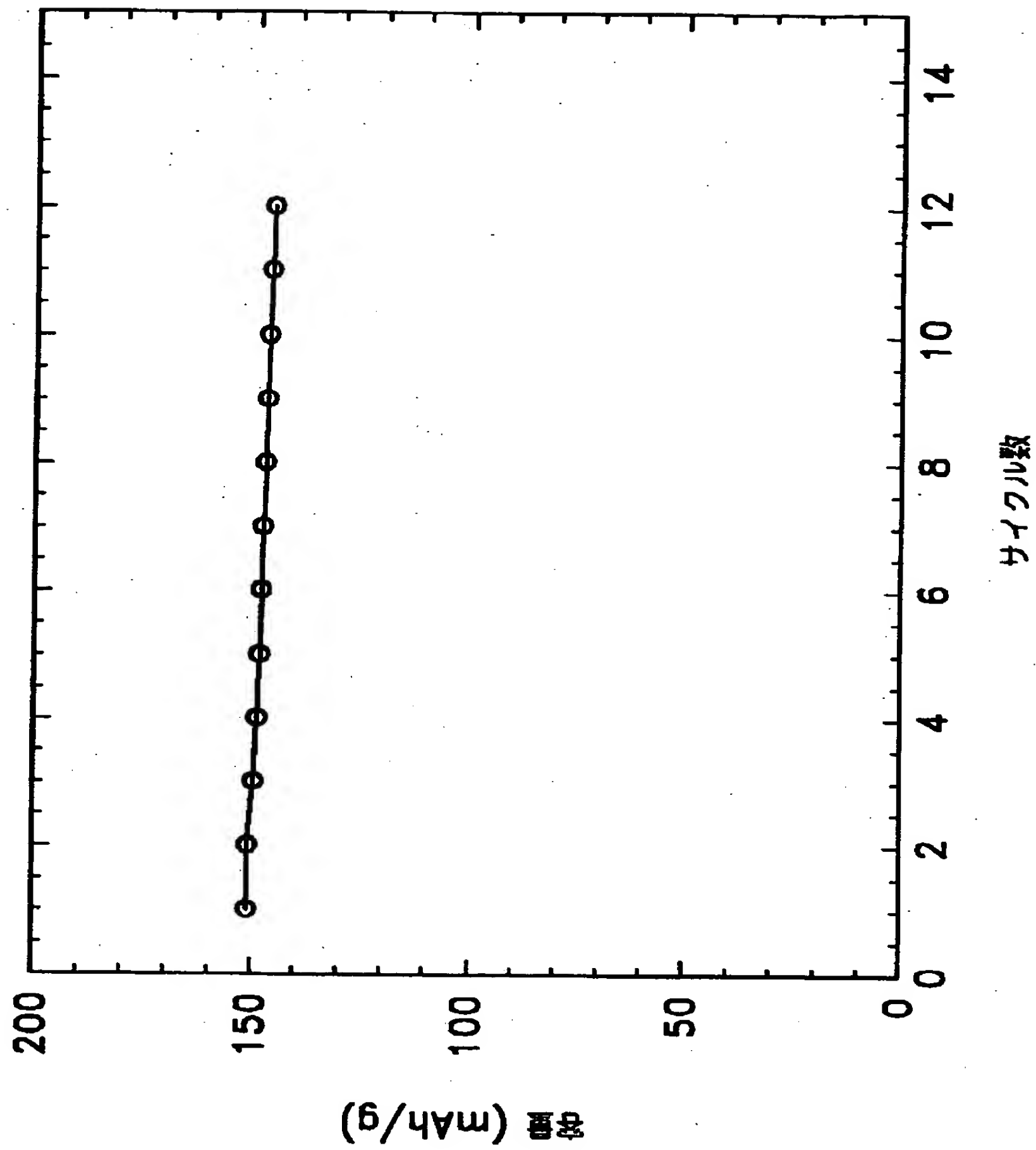
【図 5】



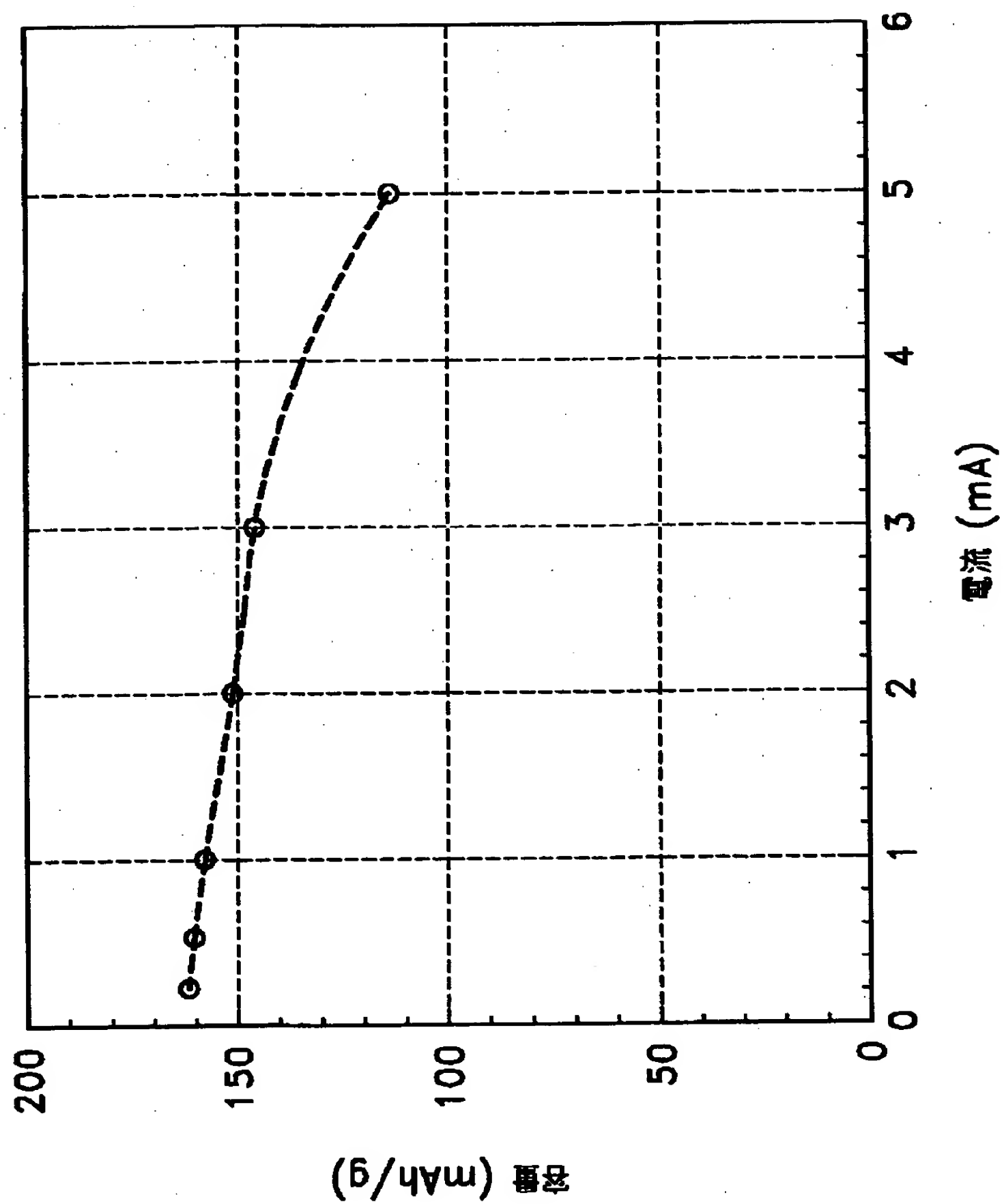
【図 6】



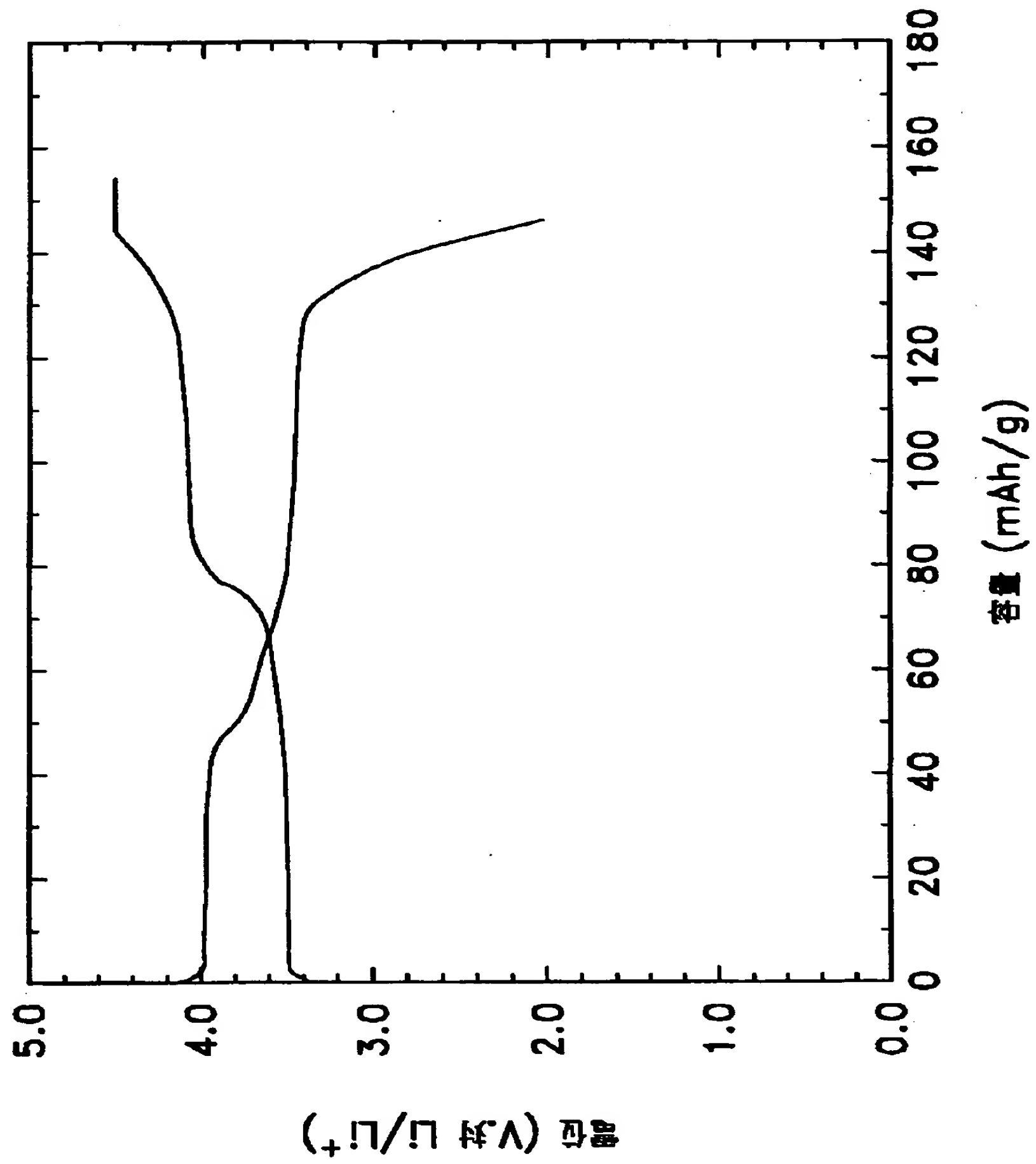
【図 7】



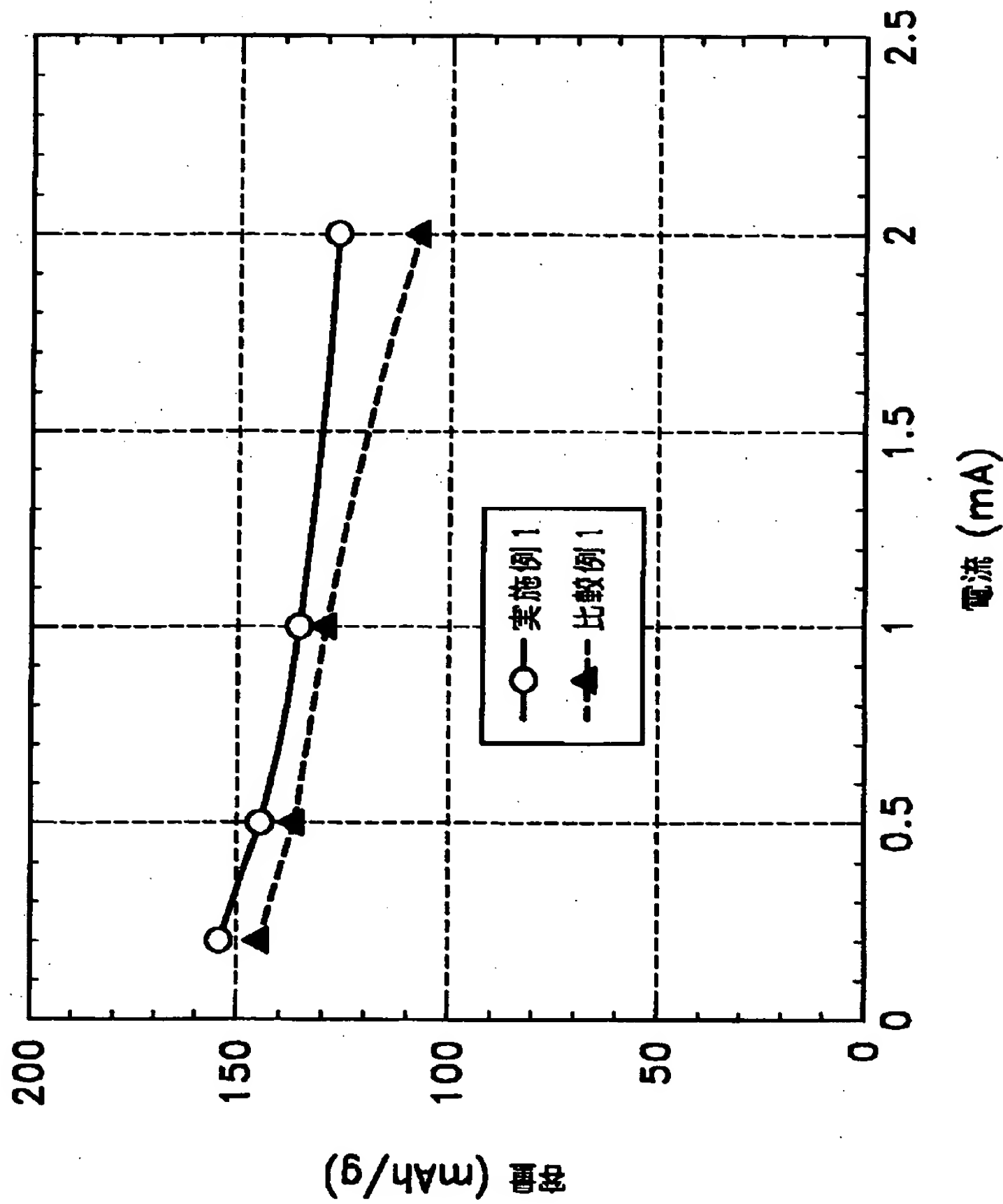
【図 8】



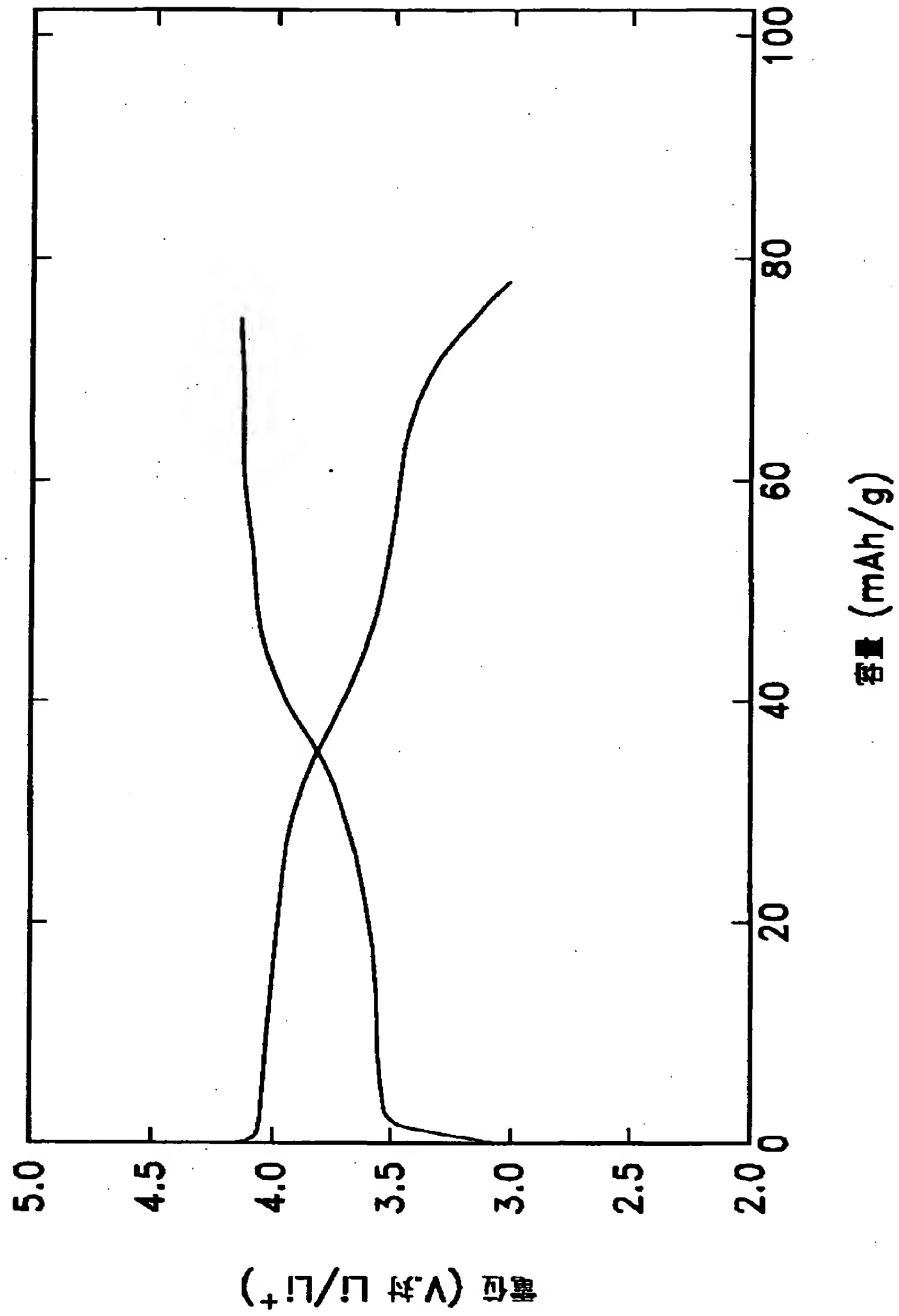
【图 9】



【図 1 0】



【図 1 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負荷特性及び電極成形性を備え、高容量を実現する。

【解決手段】 一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ (ただし、 x が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 y が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 M が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、合成原料又は前駆体に、導電性材料を添加することにより正極活物質を作製する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 274746 号
受付番号	59900944024
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 11 年 10 月 4 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002185

【住所又は居所】

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号

【氏名又は名称】

ソニー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100067736

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門 2-6-4 第 11 森ビル 小池国際特許事務所

【氏名又は名称】

小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】

100086335

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門 2 丁目 6 番 4 号 第 11 森ビル
小池国際特許事務所

【氏名又は名称】

田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】

100096677

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門 2 丁目 6 番 4 号 第 11 森ビル
小池国際特許事務所

【氏名又は名称】

伊賀 誠司

特平 11-274746

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社

